

CURABLE COMPOSITION

Publication number: JP2001081329 °
Publication date: 2001-03-27 °
Inventor: AKAGI ETSUKO; WATABE TAKASHI; KONDO SATOSHI; HAYASHI TOMOYOSHI; OGAWA HAJIME; FUNAKI CHU
Applicant: ° ASAHI GLASS CO LTD
Classification:
- International: C08L101/10; C08L27/12; C08L71/02; C08L101/00; C08L27/00; C08L71/00; (IPC1-7): C08L101/10; C08L27/12; C08L71/02
- European:
Application number: JP19990255988 ° 19990909
Priority number(s): JP19990255988 19990909

Report a data error here

° **Abstract of JP2001081329**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable composition which can give cured products that have excellent flexibility, elasticity and surface-staining resistance, and the like by compounding a specific organic polymer, a specific fluorine-containing copolymer, and a specific air-curable compound.

SOLUTION: This curable composition comprises (A) an organic polymer having one or more hydrolyzable silicon groups which can hydrolytically be cross-linked, (B) a fluorine-containing copolymer having polymer units each having a polyfluorohydrocarbon group and polymer units each having a photocurable functional group, and (C) an air-curable compound. The components B and C are preferably compounded in amounts of 0.1 to 20 pts.wt., and 0.1 to 20 pts.wt., respectively, per 100 pts.wt. of the component A. The curable composition may further contain (D) a polyfluorohydrocarbon group-containing (meth)acryloyl monomer and/or a polyfluorohydrocarbon group-oligomer preferably in an amount of 0.01 to 20 pts.wt. per 100 pts.wt. of the component A. The curable composition is useful for sealing materials, coatings, and so on.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-81329
(P2001-81329A)

(43) 公開日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
C 0 8 L 101/10		C 0 8 L 101/10	4 J 0 0 2
27/12		27/12	
71/02		71/02	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願平11-255988 *
(22) 出願日 平成11年9月9日 (1999.9.9) *

(71) 出願人 000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(72) 発明者 赤木 悦子
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内
(72) 発明者 渡部 崇
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内
(74) 代理人 100077517
弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 柔軟性、伸縮性、表面耐汚染性に優れ、表面の耐候性、作業性の改善された、成型材料、シーリング材料、塗料、接着剤用組成物。

【解決手段】 加水分解により架橋可能な加水分解性ケイ素基を分子内に1つ以上有する有機重合体 (A)、ポリフルオロ炭化水素基を有する重合単位 (p)、光硬化性官能基を有する重合単位 (q) および重合単位 (p)、(q) 以外の重合単位 (r) を有する含フッ素共重合体 (B)、および空気硬化性化合物 (C) を含有する硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 加水分解により架橋可能な加水分解性ケイ素基を分子内に1つ以上有する有機重合体(A)、ポリフルオロ炭化水素基を有する重合単位(p)および光硬化性官能基を有する重合単位(q)を有する含フッ素共重合体(B)、および空気硬化性化合物(C)を含有する硬化性組成物。

【請求項2】 加水分解により架橋可能な加水分解性ケイ素基を分子内に1つ以上有する有機重合体(A)、ポリフルオロ炭化水素基を有する重合単位(p)、光硬化性官能基を有する重合単位(q)および重合単位

(p)、(q)以外の重合単位(r)を有する含フッ素共重合体(B)、および空気硬化性化合物(C)を含有する硬化性組成物。

【請求項3】 加水分解により架橋可能な加水分解性ケイ素基を分子内に1つ以上有する有機重合体(A)、ポリフルオロ炭化水素基を有する重合単位(p)および光硬化性官能基を有する重合単位(q)を有する含フッ素共重合体(B)、空気硬化性化合物(C)、およびポリフルオロ炭化水素基含有(メタ)アクリロイルモノマーおよび/またはポリフルオロ炭化水素基含有オリゴマー(D)を含有する硬化性組成物。

【請求項4】 加水分解により架橋可能な加水分解性ケイ素基を分子内に1つ以上有する有機重合体(A)、ポリフルオロ炭化水素基を有する重合単位(p)、光硬化性官能基を有する重合単位(q)および重合単位

(p)、(q)以外の重合単位(r)を有する含フッ素共重合体(B)、空気硬化性化合物(C)、およびポリフルオロ炭化水素基含有(メタ)アクリロイルモノマーおよび/またはポリフルオロ炭化水素基含有オリゴマー(D)、を含有する硬化性組成物。

【請求項5】 含フッ素共重合体(B)が、ポリフルオロ炭化水素基を有する重合単位(p)を少なくとも20モル%有する重合体である、請求項1から4のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項6】 有機重合体(A)100重量部に対して含フッ素共重合体(B)が0.1~20重量部配合される請求項1~5のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項7】 有機重合体(A)100重量部に対して空気硬化性化合物(C)が0.1重量部~20重量部配合される、請求項1~6のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項8】 含フッ素共重合体(B)とポリフルオロ炭化水素基含有(メタ)アクリロイルモノマーおよび/またはポリフルオロ炭化水素基含有オリゴマー(D)との混合物の40℃における粘度範囲が10~10000cPである、請求項3または4に記載の硬化性組成物。

【請求項9】 有機重合体(A)100重量部に対してポリフルオロ炭化水素基含有(メタ)アクリロイルモノマーおよび/またはポリフルオロ炭化水素基含有オリゴ

マー(D)が0.01重量部~20重量部配合される、請求項3または4に記載の硬化性組成物。

【請求項10】 加水分解により架橋可能な加水分解性ケイ素基を分子内に1つ以上有する有機重合体(A)が複合金属シアン化物錯体を触媒として、開始剤の存在下、環状エーテルを重合させて得られる水酸基含有ポリエーテル重合体から誘導され、式1で表される加水分解性ケイ素基を有する有機重合体である、請求項1~9のいずれかに記載の硬化性組成物。

—SiX_aR¹—_n 式1

(式1中、R¹は炭素数1~20の置換または非置換の1価の炭化水素基、Xは水酸基または加水分解性基、aは1~3の整数である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は耐汚染性と耐候性に優れた硬化体を与える硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】加水分解によりシロキサン結合を形成し、高分子量化あるいは架橋しうる加水分解性ケイ素基を有する有機重合体としては従来いくつかの例が知られている(たとえば、特開平3-47820号公報、特開平3-72027号公報、特開平3-79627号公報、特公昭61-49332号公報、特公昭46-30711号公報、特公昭45-36319号公報、特公昭46-17533号公報など)。

【0003】しかしこれらの有機重合体、ポリマー硬化体、または組成物硬化体のモジュラスを低くすると、硬化が終了した後も表面のべたつき、すなわちタックが残り、例えばシーリング材などのベースポリマーに用いた場合、ほこりの付着などの目地汚染を引き起こし建築物の外観を損なう原因となっていた。このタックを防止する目的で、例えば特公平3-3710号公報には、加水分解性ケイ素基を有する有機重合体にフッ素界面活性剤を添加する技術が開示されている。しかしこの組成物は、硬化後もフッ素系界面活性剤が系全体に分散されて存在し、表面への移行が不十分であるため、表面タックを低減するためには高価なフッ素系界面活性剤を多量に要する必要がある、シーリング部周辺の汚染を引き起こしたり、耐水性や貯蔵安定性への悪影響が大きく、実用面での使用は大きく制限されていた。

【0004】また、同じくタックを防止する目的で、特開平3-294361号公報では、加水分解性ケイ素基を有する有機重合体にフッ素含有アクリレート化合物を添加する技術が開示されている。しかし、この組成物からは耐汚染性の効果は得られなかった。さらに同目的で、特開平2-117954号公報では、加水分解性ケイ素基を有するオキシアルキレン系重合体に空気硬化性化合物を添加する技術が開示されているが、この組成物は極初期のほこりの付着防止には効果があるものの、長

10

20

30

40

50

期屋外暴露後の耐汚染性の効果は十分ではなかった。

【0005】一方で、特開平9-291184号公報では加水分解性ケイ素基を有する有機重合体と光硬化性官能基を有する含フッ素共重合体からなる硬化性組成物が提案されている。この硬化性組成物の硬化物は表面の耐汚染性は優れているものの、硬化物の表面耐候性特に促進耐候試験機による加速試験における表面耐候性の観点からは十分でなかった。また、光硬化性官能基含有含フッ素共重合体の粘度が高い場合は製造時のハンドリングが困難であったり、加水分解性ケイ素基含有有機重合体に添加する際の作業性が悪く実用面で使用が制限される場合もあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前述の欠点を解消しようとするものである。すなわち十分な柔軟性、伸縮性を有しながら長期の屋外暴露後の表面耐汚染性に優れ、表面の耐候性も改善された硬化体を得られ、かつ組成物を配合する際の作業性も改善された、成型材料、シーリング材料、塗料、接着剤などに用いられる組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記の発明である。すなわち、加水分解により架橋可能な加水分解性ケイ素基を分子内に1つ以上有する有機重合体(A)、および、ポリフルオロ炭化水素基を有する重合単位(p)および光硬化性官能基を有する重合単位(q)を有する含フッ素共重合体(B)、および空気硬化性化合物(C)を含有する硬化性組成物、または、加水分解により架橋可能な加水分解性ケイ素基を分子内に1つ以上有する有機重合体(A)、および、ポリフルオロ炭化水素基を有する重合単位(p)および光硬化性官能基を有する重合単位(q)を有する含フッ素共重合体(B)、空気硬化性化合物(C)、およびポリフルオロ炭化水素基含有(メタ)アクリロイルモノマーおよび/またはポリフルオロ炭化水素基含有オリゴマー(D)を含有する硬化性組成物。

【0008】

【発明の実施の形態】[加水分解により架橋可能な加水分解ケイ素基を分子内に1つ以上有する有機重合体

(A)] 本発明における加水分解により架橋可能な加水分解性ケイ素基(以下単に加水分解性ケイ素基ともいう)を分子内に1つ以上有する有機重合体(A)としては、ポリエーテル、ポリエステルおよびポリカーボネートから選ばれる有機重合体から誘導される有機重合体が挙げられる。またエチレン、プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン類、(メタ)アクリル酸エステル類、ビニルアルキルエーテル類、ブタジエンやクロロブレンなどのジエン類、クロロトリフルオロエチレンやテトラフルオロエチレンなどのハロゲン化オレフィン類、などの重合性モノマーと加水分解性ケイ素基含有有機重合性

モノマーを共重合して得られる加水分解性ケイ素基含有ビニル系重合体などが挙げられる。尚、本発明において例えばアクリル酸とメタクリル酸を便宜上(メタ)アクリル酸と記載することもある。特にポリエーテル、ポリエステルおよびポリカーボネートから選ばれる有機重合体から誘導される有機重合体であることが好ましい。なかでも水酸基含有ポリエーテルから誘導される加水分解性ケイ素基含有ポリエーテルが特に好ましい。また、該加水分解性ケイ素基含有ポリエーテル中で(メタ)アクリル酸エステル化合物やスチレンなどの重合性不飽和基含有モノマーを共重合した樹脂分散体も使用できる。

【0009】水酸基含有ポリエーテルは、触媒の存在下、活性水素基を含有する開始剤に環状エーテルを開環重合反応させて得られる。環状エーテルとしてはプロピレンオキシド、エチレンオキシド、ブチレンオキシド、エピクロロヒドリン、スチレンオキシド、アリルグリシジルエーテルなどがある。また、オキセタン、テトラヒドロフランなども使用できる。これら環状エーテルは単独で重合または2種以上を併用してランダム状あるいはブロック状に重合できる。

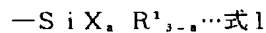
【0010】開始剤としては2~10個の活性水素を有する化合物が好ましく、2~10個の水酸基を有するポリヒドロキシ化合物がより好ましく、2~8個、特に2~4個の水酸基を有するポリヒドロキシ化合物がさらに好ましい。開始剤の具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、シュクロースおよびこれらのいづれかに環状エーテルを反応させて得られる目的物(加水分解性ケイ素基含有ポリエーテル)より低分子量のポリオールなどが挙げられる。また、開始剤としては、アリルアルコールのような、不飽和基含有モノヒドロキシ化合物も使用できる。開始剤は、1種単独使用でも2種以上の併用でもよい。

【0011】触媒としてはナトリウム、カリウム、セシウムなどのアルカリ金属やそれらアルカリ金属の水酸化物などアルカリ金属化合物、複合金属シアン化物錯体、金属ボルフィリン錯体を使用できる。なかでも複合金属シアン化物錯体を使用することにより従来のアルカリ金属触媒を使用するよりMw/Mnが小さく、より高分子量で、より低粘度のポリエーテルが得られ、組成物を施工する際の作業性が良好であるため好ましい。

【0012】複合金属シアン化物錯体としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、そのエーテルおよびまたはアルコール錯体が特に好ましい。そのエーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル(グライム)、ジエチレングリコールジメチル

エーテル（ジグリム）等が好ましく、錯体の製造時の取り扱いからグリムが特に好ましい。アルコールとしてはトータノールが好ましい。

【0013】加水分解性ケイ素基含有ポリエーテルは、水酸基含有ポリエーテルから誘導されることが特に好ましい。好ましい水酸基含有ポリエーテルとしてはポリオキシアルキレンジオール、ポリオキシアルキレントリオールおよびポリオキシアルキレンテトラオールも使用できる。またアリルアルコールに環状エーテルを反応させて得られた不飽和基末端ポリオキシアルキレンモノオールも使用できる。本発明において加水分解性ケイ素基とは、シラノール基やアルコキシシリル基のように、硬化触媒存在下、湿分により縮合反応を起こし有機重合体の架橋によって高分子量化しうるものであり、好ましくは式1で表される基である。



式中、 R^1 は炭素数1～20の置換または非置換の1価の炭化水素基、 X は水酸基または加水分解性基、 a は1～3の整数である。

【0014】加水分解性ケイ素基含有ポリエーテルは、水酸基含有ポリエーテルから誘導される場合、通常、有機基を介して式1で表される加水分解性ケイ素基が導入される。よって、本発明における有機重合体（A）は式2で表される基を有することが好ましい。



式中、 R^0 は2価の有機基、 R^1 、 X 、 a は上記に同じ。

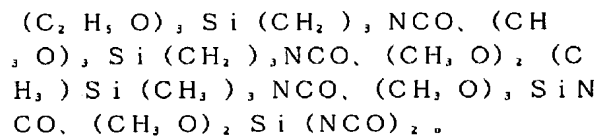
【0015】ここで式2中の R^0 としては、炭素数8以下の2価の炭化水素基が好ましい。式1、式2中の R^1 としては、炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、またはフェニル基が特に好ましい。式1、式2中の X は水酸基または1価の加水分解性基であり、加水分解性基としては例えばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、またはケトキシメート基である。これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下、特に4以下がこのましい。好ましい X は炭素数4以下のアルコキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基またはプロポキシ基である。式1、式2中の a は2または3が好ましい。

【0016】本発明における有機重合体（A）の製造方法としては、例えば、下記の（イ）～（ハ）を例示するがこれらに限定されない。なお、（イ）～（ニ）は、加水分解性ケイ素基含有ポリエーテルの製造例であり、

（ホ）～（ハ）は加水分解性ケイ素基含有ビニル系重合体の製造例である。

（イ）イソシアネート基と加水分解性ケイ素基を有する有機ケイ素化合物を水酸基含有ポリエーテルと反応させる方法。

【0017】具体的な有機ケイ素化合物としては、下記の化合物を示しうる。

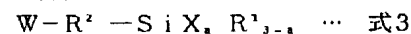


（ロ）式 $\text{HSiX}_a\text{R}^1_{3-a}$ （式中 R^1 、 X 、 a は前記に同じ）で表される水素化ケイ素化合物と末端に不飽和基を導入したポリエーテルとを反応させる方法。

【0018】ここで不飽和基を導入する方法としては、水酸基含有ポリエーテルの OH を OM （ M はアルカリ金属）とした後、塩化アリルなどの不飽和基含有ハロゲン化炭化水素と反応させる方法、または不飽和基および水酸基と反応しうる官能基を有する化合物を水酸基含有ポリエーテルと反応させて、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などを介して不飽和基を導入する方法がある。

【0019】また末端水酸基含有ポリエーテルの製造において環状エーテルを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどの不飽和基含有環状エーテルを共重合させることにより側鎖に不飽和基を導入する方法や、開始剤として末端不飽和基含有モノオールを用いて製造した水酸基含有ポリエーテルを使用することにより末端に不飽和基を導入する方法もある。

【0020】（ハ）水酸基含有ポリエーテルの末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネートを反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に式3で表されるケイ素化合物の W 基を反応させる方法。



式中 R^1 、 X 、 a は前記に同じである。 R^2 は炭素数1～20の2価の炭化水素基であり、 W は水酸基、カルボキシ基、メルカプト基およびアミノ基（1級または2級）から選ばれる活性水素含有基である。

【0021】（ニ）末端に不飽和基を導入したポリエーテルの不飽和基と、 W がメルカプト基である式3で表されるケイ素化合物のメルカプト基とを反応させる方法。

（ホ）加水分解性ケイ素基を有する重合性モノマーまたはそのオリゴマーと他の重合性モノマーまたはそのオリゴマーとを共重合させる方法。重合性モノマーとは、例えば下記に挙げる化合物の単独または2種以上の混合物である。重合性モノマーの具体例としては、スチレンや α -メチルスチレンなどのスチレン系モノマー、（メタ）アクリル酸、それらのエステルまたは（メタ）アクリル酸アミドなどの（メタ）アクリル系モノマー、アクリロニトリル、2、4-ジシアノブテン-1などのシアノ基含有モノマー、酢酸ビニルなどのビニルエステルなどのビニルエステル系モノマー、イソプレン、ブタジエン、クロロプレンなどのオレフィン系モノマー、エチレン、プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン、およ

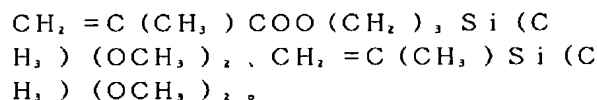
び、その他不飽和エステル類、クロロトリフルオロエチレンやテトラフルオロエチレンなどのハロゲン化オレフィン、ビニルアルキルエーテルなどがある。

【0022】また加水分解性ケイ素基を有する重合性モノマーとしては式4で表される化合物が用いられる。



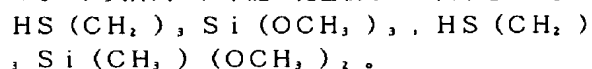
式中、 R^6 は炭素数1~20の置換または非置換の1価の炭化水素基であり、 X^1 は水酸基またはハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基などの加水分解性基であり、 R^7 は重合性不飽和基を有する有機基であり、 n は0~2の整数である。

【0023】式4で表される化合物としては具体的には下記の化合物などが例示される。



(へ)加水分解性ケイ素基を有する連鎖移動剤の存在下で重合性モノマーを重合させる方法。

【0024】加水分解性ケイ素基を含有する連鎖移動剤としては具体的には下記の化合物などが例示される。



有機重合体(A)の分子量は1000~50000が好ましい。有機重合体(A)として加水分解性ケイ素基含有ポリエーテルを使用する場合には、分子量が8000~50000のものを使用することが好ましい。分子量が8000未満の時は硬化体が硬くなり、かつ伸びが低くなるので好ましくない。分子量が50000を越えると硬化体の柔軟性および伸びは問題ないが、粘度が著しく大きくなり、実用性が低くなる。分子量は10000~30000が特に好ましい。

【0025】また、有機重合体(A)としては、鐘淵化学工業(株)製のゼムラック(平均分子量15,000、Tg30℃、樹脂固形分50%)や三洋化成工業(株)製のクリヤマーなどの市販品も使用できる。

【ポリフルオロ炭化水素基を有する重合単位(p)および光硬化性官能基を有する重合単位(q)を有するフッ素共重合体(B)】

(ポリフルオロ炭化水素基を有する重合体単位(p)) 本発明における含フッ素共重合体(B)は、ポリフルオロ炭化水素基を有する重合単位(p)を有する。ポリフルオロ炭化水素基を有する重合単位(p)とはポリフルオロ炭化水素基を有する重合性モノマー(a)を重合することにより生成する重合単位であることが好ましい。

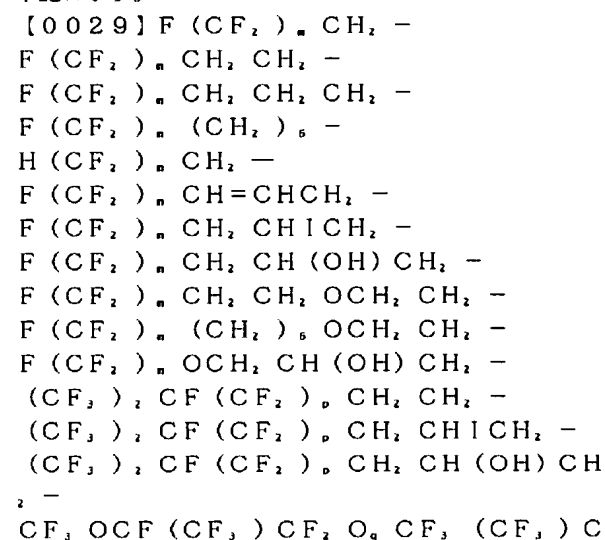
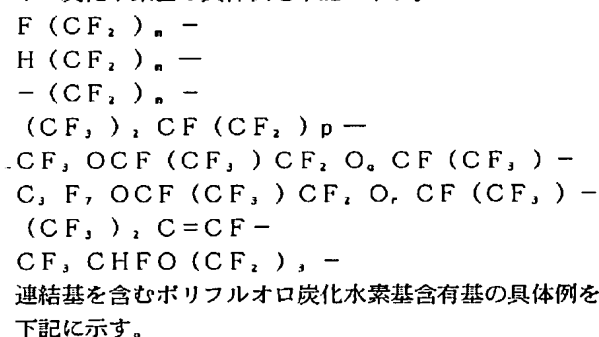
【ポリフルオロ炭化水素基を有する重合性モノマー(a)】重合性モノマー(a)における重合性不飽和基としては、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリロイル基、イソプロベニル基などが挙げられる。

【0026】ポリフルオロ炭化水素基は、炭化水素基の

水素原子が2個以上フッ素原子に置換された基を意味する。ポリフルオロ炭化水素基の炭素数は2~40、特に2~22、さらには4~18が好ましい。もっとも好ましくは6~14である。ポリフルオロ炭化水素基中のフッ素原子の数は、非置換炭化水素基の水素原子数に対する置換フッ素原子数の割合が50%以上、好ましくは60%以上がよい。80%以上がより好ましく、特に実質的に100%である場合が好ましい。さらに置換されていない水素原子の一部または全部が、塩素原子で置換されていてもよい。

【0027】ポリフルオロ炭化水素基の構造は、直鎖状でも分岐状でも良く、好ましくは直鎖状である。ポリフルオロ炭化水素基は1~3価であることが好ましく、特に1価または2価であることが好ましい。ポリフルオロ炭化水素基は炭素-炭素結合の間にエーテル性の酸素原子またはチオエーテル性の硫黄原子が挿入されていてもよい。また、炭素-炭素不飽和二重結合などの不飽和基を有していてもよい。

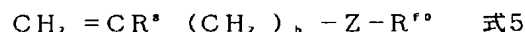
【0028】なお、ポリフルオロ炭化水素基と(メタ)アクリロイル基との結合はフッ素原子を含まない炭化水素基(連結基)を介していてもよい。ポリフルオロ炭化水素基はフッ素原子を含む炭素原子からフッ素原子を含む他の炭素原子までをいう。連結基を含まないポリフルオロ炭化水素基の具体例を下記に示す。



$H_2 -$
 $(CF_2)_2 CH -$
 $(CF_2)_2 C(CH_3)CH_2 -$
 $CF_2CHFCF_2CH_2 -$
 $F(CF_2)_2OCF(CF_3)CH_2 -$
 $CHF_2CF_2OCH_2CH_2 -$
 $CHF_2CF_2OCH_2CH(OCF_2CF_2 -$
 $-CH_2CH_2 - (CF_2)_2)CH_2CH_2 -$
 $-CH_2CH(PH)CH_2O(CF_2)OCH_2CH$
 $(OH)CH_2 -$

前記、連結基を含まないポリフルオロ炭化水素基、および連結基を含むポリフルオロ炭化水素基含有基の具体例中のmは2~40であり、4~18が好ましく6~14が特に好ましい。pは0~38であり、2~16が好ましく4~12が特に好ましい。qは0~19であり、1~8が好ましく、2~6が特に好ましい。rは0~18であり、0~7がこのましく、1~5が特に好ましい。

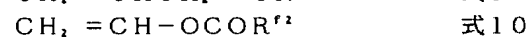
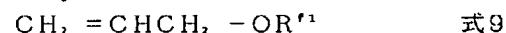
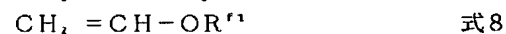
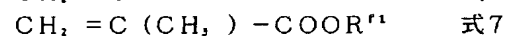
【0030】ポリフルオロ炭化水素を有する重合性モノマー(a)としては、式5で示される化合物が好ましい。



式中 R^a は水素原子あるいは炭素数1~4の1価の炭化水素基、bは0~6の整数、 R^{f^0} はポリフルオロ炭化水素基である。

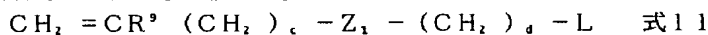
【0031】Zは結合手であるか、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ および $-OCO-$ からなる群より選ばれる2価の基である。 R^{f^0} として好ましいのは上記にポリフルオロ炭化水素基として好ましい基として説明したとおりである。重合性モノマー(a)の例としては、次のものが例示される。 $C_6F_{11}CH=CH_2$ などのポリフルオロオレフィン化合物。式6で表されるアクリル酸ポリフルオロアルキルエステル。式7で表されるメタクリル酸ポリフルオロアルキルエステル。式8で表されるビニル(ポリフルオロアルキル)エーテル。式9で表されるアリル(ポリフルオロアルキル)エーテル。式10で表されるポリフルオロアルキルカルボン酸ビニルエステル。

【0032】



(R^{f^1} 、 R^{f^2} はポリフルオロ炭化水素基。)

次の含フッ素アミド化合物。 $F(CF_2)_nCH_2NH*$



式中、 R^c は水素原子あるいは炭素数1~4の1価の炭化水素基、c、dは0~6の整数、 Z_1 は結合手であるか、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $NHCO-$ および $-OCO-$ からなる群より選ばれる基で、Lは光硬

* $COCH=CH_2$ などのアクリル酸アミド、 $F(CF_2)_nCH_2NHCOCH(CH_3)=CH_2$ などのメタクリル酸アミド。

【0033】なお、 R^{f^1} は、連結基を含むポリフルオロ炭化水素基であることが好ましい。 R^{f^2} は、連結基を含まないポリフルオロ炭化水素基であることが好ましい。本発明における含フッ素共重合体(B)はポリフルオロ炭化水素基を有する重合単位(p)を全重合単位に対して少なくとも20モル%有する有機重合体であることが好ましい。

【0034】20モル%よりも少ないと、十分な表面耐汚染性が発揮されず、長期使用において汚れなどが著しくなることがあり、好ましくない。含フッ素共重合体においてポリフルオロ炭化水素基を有する重合単位(p)は全重合単位に対して20~95モル%、特に30~90モル%有することが好ましい。

〔光硬化性官能基を有する重合体単位(q)〕本発明の光硬化性部位を有する含フッ素共重合体(B)は、光により硬化反応をおこす光硬化性官能基を有している。この特定の官能基が含まれていることにより、該重合体は硬化性組成物中に添加した後、その硬化物を屋外に施工または試験暴露した場合に、硬化体表面において自然光により硬化し、皮膜となりうる。光硬化性官能基により、橋かけ結合が形成された硬化体は、その特定の橋かけ構造により、特に優れた耐候性、耐汚染性が発揮されるものと考えられる。

【0035】本発明において光硬化性官能基としてはアクリロイル基、メタクリロイル基、シンナモイル基およびアジド基から選ばれる基であることが好ましい。光硬化性官能基を有する重合単位(q)としては、以下の2通りの重合性モノマーに基づく場合が挙げられる。1つは光硬化性官能基を有する重合性モノマー(b)に基づくものである。もう一つは光硬化性官能基を導入しうる官能基を有する重合性モノマー(d)を重合性モノマー(a)などと共重合して、共重合体(E)を製造した後、光硬化性官能基を導入することにより生成するものであり、重合性モノマー(d)に基づく重合単位であって、かつ光硬化性官能基が導入された重合単位である。

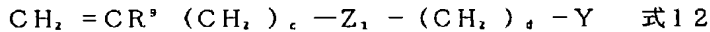
〔光硬化性官能基を有する重合性モノマー(b)〕前者の場合、光硬化性官能基としては、上記例示した基のうち熱重合性を有しない官能基に制限される。具体的には、シンナモイル基が好ましい。重合性モノマー(b)としては式11で表される重合性モノマーが好ましい。

【0036】

化性官能基のうち熱重合性を有しない官能基を有する基である。

【0037】具体的には例えば、Lの代わりにに水酸基を有する式12の不飽和化合物とシンナモイルクロライド

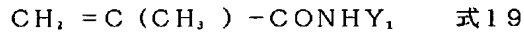
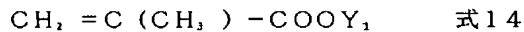
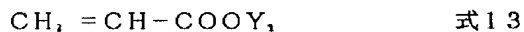
を反応させることにより、Lがシンナモイルオキシ基である式12の化合物が得られる。式12の化合物としては、たとえばアリルアルコール-アルキレンオキシド付加物のケイ皮酸エステル、アクリル酸(2-ヒドロキシエチル)エステルのケイ皮酸エステル、アリルシンナメートなどがある。



式中、R^{*}、Z₁、c、dは上記に同じ。Yは光硬化性官能基を導入しうる基を有する基である。好ましくは、Yは水酸基、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基またはカルボキシル基を有する炭素数1~20の置換または非置換の有機基であることが好ましい。Yは水酸基、エポキシ基、またはイソシアネート基を有する有機基であることがより好ましい。

【0039】重合性モノマー(d)の例としては、次のものが例示される。(メタ)アクリル酸などの重合性カルボン酸。式13で表されるアクリル酸エステル。式14で表されるメタクリル酸エステル。式15で表されるビニルエーテル。式16で表されるアリルエーテル。式17で表されるカルボン酸ビニルエステル。式18で表されるアクリル酸アミド。式19で表されるメタクリル酸アミド。

【0040】



(Y₁は光硬化性官能基を導入しうる基を含む基。) 具体的な化合物としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸(2-ヒドロキシエチル)エステル、(メタ)アクリル酸(2-イソシアネートエチル)エステル、(メタ)アクリル酸(3-ヒドロキシプロピル)エステル、(メタ)アクリル酸(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)エステル、(メタ)アクリル酸(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)エステル、(2-ヒドロキシエチル)アリルエーテル、N-メチロールアクリルアミド、コハク酸モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)エステル、フタル酸モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)エステル、(メタ)アクリル酸グリシジル、アリルグリシジリエーテル、下記のリン化合物。また、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネートと(メタ)アクリル酸(2-ヒドロキシエチル)エステルとのモル比1:1の反応物なども使用できる。

【0041】CH₂=CH-COOCH₂CH₂PO(OH)₂、CH₂=C(CH₃)-COOCH₂CH₂PO(OH)₂。

* [光硬化性官能基を導入しうる官能基を有する重合性モノマー(d)] また、後者の重合性モノマー(d)としては、例えば式12で表される重合性モノマーが挙げられる。

【0038】

光硬化性官能基を導入しうる官能基を有する重合性モノマー(d)とポリフルオロ炭化水素基を有する重合性モノマー(a)などと共重合して共重合体(E)を得た後、(E)に光硬化性官能基を導入することができる。光硬化性官能基としては上記に挙げたアクリロイル基、メタクリロイル基、シンナモイル基およびアジド基から選ばれる基を選ぶことができる。

【0042】具体的には、例えば水酸基を有する共重合体(D)に、アリルクロライドやシンナモイルクロライドを反応させたり、イソシアネート基と(メタ)アクリロイル基を有する化合物、例えば2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートやイソホロンジイソシアネート等のジイソシアネートと(メタ)アクリル酸(2-ヒドロキシエチル)エステルとのモル比1:1の反応物などを反応させて、(メタ)アクリロイルオキシ基やシンナモイルオキシ基を有する共重合体を製造することができる。なお、光硬化性官能基を導入する際、光硬化性官能基を導入しうる基が残っていてもよい。含フッ素共重合体(B)が光硬化性官能基を導入しうる基を少量含有している場合、含フッ素共重合体(B)の有機重合体(A)に対する分散性の向上や含フッ素共重合体(B)の造膜性の向上があり、好ましい。

【0043】本発明の含フッ素共重合体(B)は光硬化性官能基を有する重合単位(q)を全重合単位に対して少なくとも5モル%有することが好ましい。光硬化性官能基を有する重合単位(q)が5モル%より少ないと、十分な光硬化皮膜が形成されず長期使用において汚れなどが著しくなることがあり、好ましくない。全重合単位に対して5~80モル%有することが好ましい。より好ましくは10~70モル%、さらに好ましくは10~50モル%である。

[重合単位(p)、重合単位(q)以外の重合単位

(r)] 本発明における含フッ素共重合体(B)は重合単位(p)、重合単位(q)以外の重合単位(r)を有していてもよい。重合単位(r)はポリフルオロ炭化水素基を有する重合性モノマー(a)、光官能基を有する(b)以外の重合性モノマー(c)が重合することにより生成する重合単位であることが好ましい。また、光官能基を導入しうる官能基を有する重合性モノマー(d)が重合することにより生成する重合単位であって、光硬化性官能基が導入されなかった重合単位であってもよい。

【0044】重合単位(r)は含フッ素共重合体(B)

自体の造膜性の改良、含フッ素共重合体(B)の有機重合体(a)に対する相溶性や分散性の改善、硬化性組成物における表面移行性を改善する役割をもたす。さらに硬化性組成物の貯蔵安定性が向上する効果もある。さらに重合単位(r)として、重合性モノマー(d)が重合することにより生成する重合単位であって、光硬化性官能基が導入されなかった重合単位が、含フッ素共重合体(B)に含まれている場合、前記したとおり、含フッ素共重合体(B)の有機重合体(A)に対する分散性の向上や含フッ素共重合体(B)の造膜性の向上の効果がえられる。

【0045】重合単位(r)は全重合単位に対して0~75モル%の割合であることが好ましい。すなわち、重合単位(p)と重合単位(q)の合計が、全重合単位に対して25モル%以上の割合で含まれることが好ましい。この2種類の重合単位の含まれる割合が25モル%未満では、十分な耐候性、表面の汚染性が発揮されない。

[(a)、(b)以外の重合性モノマー(c)]重合性モノマー(c)は、ポリフルオロアルキル基を有さず、また、光硬化性官能基を有さない重合性モノマーである。この重合性モノマー(c)としては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、イソプロペニル基などの重合性部位を有する重合性モノマーが挙げられる。これらの基のうち、アクリロイル基やメタクリロイル基などの光硬化性官能基は、重合に関与して、重合単位(r)に残らないので、重合単位(r)は、重合単位(q)と異なる。重合性モノマー(c)として具体的には分子量100~3000程度のポリオキシアルキレン鎖を有する重合性モノマーが例示できる。具体的には分子量100~3000のポリオキシシプロピレングリコールモノアルキルエーテル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0046】またビニルエーテル類、オレフィン類、アリルエーテル類、ビニルエステル類、アリルエステル類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、イソプロペニルエステル類、クロトン酸エステル類、およびその他重合性モノマー、が例示できる。なかでも炭素素数が1~15程度の直鎖状、分岐状または脂環状のアルキル基を有する化合物が好ましい。具体的な化合物としては、以下のものが挙げられる。

【0047】メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、などのビニルエーテル類；エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、シクロヘキセン、スチレン、 α -メチルスチレン、などのオレフィン類；メチルアリルエーテル、エチルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテル、などのアリルエーテル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニ

ル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ベオバ9およびベオバ10(シェル化学社製、炭素数9または10の分岐脂肪酸のビニルエステルの商品名)、パーサティック酸ビニルなどの脂肪酸ビニルエステル類；酢酸アリル、などのアリルエステル類；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなどの(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリル酸アミドなどの(メタ)アクリル酸アミド類；アクリロニトリル、2,4-ジシアノブテン-1などのシアノ基含有モノマー類；イソブレン、ブタジエンなどのジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化オレフィン類などがある。

【0048】さらに、また式5で表される加水分解性ケイ素基を有する重合性モノマーも用いることは可能である。しかし、有機重合体(A)の加水分解性ケイ素基と反応して硬化体のモジュラスを高くしたり、含フッ素共重合体(B)の表面移行性を妨げることがあるため必ずしも必要ではない。重合方法は溶液重合、乳化重合、懸濁重合、バルク重合のいずれの方法によっても良く、所定量の重合性モノマーに重合開始剤、電離性放射線などの重合開始源を作用させることにより重合が行われる。また、適当な連鎖移動剤を存在させて、分子量の調節をしたり、有機重合体(A)の存在下で重合を行うことも可能である。連鎖移動剤としては一般的に用いられるものが使用可能で、例えばイソプロピルメルカプタン、t-ブチルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタンなどのメルカプト基含有化合物、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンなどのような α -メチルスチレンダイマーなどが使用できる。重合反応は、仕込んだ重合性モノマーが100%共重合体に転化していてもよく、重合反応を途中で中断し、未反応のモノマーと共重合体の混合物でもよい。その他の諸条件は、通常の溶液重合、乳化重合、懸濁重合、バルク重合などを行う際と同条件で行うことができる。

【0049】含フッ素共重合体(B)は、分子量1000~50000であることが好ましい。シーリング材など、無溶媒で用いる場合には、分子量の大きなものは作業性がきわめて悪く、ポリフルオロ炭化水素基含有(メタ)アクリロイルモノマーおよび/またはポリフルオロ炭化水素基含有オリゴマーである化合物(D)を大量に添加しなくては作業性が十分確保できない。化合物

(D)を大量に使用することは、コスト面、表面汚染防止効果の点で好ましくない。無溶媒で用いる場合には分子量15000以下のものを採用することが好ましい。分子量の下限は特に限定されないが、通常は300以上、好ましくは1000以上が採用される。

【0050】有機重合体(A)および含フッ素共重合体

(B)の使用割合が重量比で(A)/(B)=100/0.1~100/20が好ましい。(A)/(B)=100/0.1~100/10が特に好ましい。

〔空気硬化性化合物(C)〕本発明の組成物は空気硬化性化合物(C)を含有すること特徴とする。空気硬化性化合物(C)を含有する組成物から得られる硬化体は、硬化後の初期のタックが改良される効果があり、硬化体への初期汚れの付着を防止できる。また、該化合物

(C)を含有する組成物から得られる硬化体は、耐候性が良好であり、特にサンシャインウエザーメーターなどの促進耐候性試験機による試験暴露後の耐候性が優れているので好ましい。さらに、空気硬化性化合物(C)と光硬化性化合物を併用することが好ましい。

〔0051〕本発明に使用される空気硬化性化合物

(C)としては、空気中の酸素により重合を起こす不飽和基を分子内に有する化合物が好ましい。具体的には下記の化合物が挙げられる。桐油、アマニ油、エノ油、大豆油、ひまわり油、麻実油などの乾性油；乾性油を変性して得られる各種アルキッド樹脂、乾性油と官能性ポリオキシアルキレンとの反応生成物、乾性油とイソシアネート化合物との反応生成物(ウレタン化油)、乾性油により変性されたアクリル系重合体、エポキシ樹脂、シリコン樹脂。

〔0052〕ブタジエン、クロロブレン、イソブレン、1,3-ペンタジエンなどの炭素数4~8のジエン系化合物を単独重合または共重合して得られる液状重合体、ジエン系化合物と共重合性を有するアクリロニトリル、スチレン等モノマーをジエン系化合物が主体となるように共重合して得られるNBR、SBR等の重合体それらの各種変性物(マレイン化変性物、ポイル油変性物など)。

〔0053〕これらのうちでは乾性油、液状ジエン系重合体およびそれらの変性物が特に好ましい。空気硬化性化合物は単独で用いても良く、2種以上を併用してもよい。また、空気硬化性化合物とともに酸化硬化反応を促進する触媒や金属ドライヤーを併用すると効果が高められる場合がある。これらの触媒や金属ドライヤーとしては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ジルコニウム、オクチル酸コバルト、オクチル酸ジルコニウム等の金属塩や、アミン化合物などが挙げられる。

〔0054〕空気硬化性化合物(C)を使用する場合の使用量は有機重合体(A)100重量部に対して0.1~20重量部である。使用量が0.1重量部に満たないと空気硬化性化合物の使用目的である初期タックの改善効果や耐候性向上効果が不十分であり、20重量部を越えると硬化物の伸びなどが損なわれる。好ましい使用量は1~10重量部である。

〔ポリフルオロ炭化水素基含有(メタ)アクリロイルモノマーおよび/またはポリフルオロ炭化水素基含有オリゴマー(D)〕本発明の組成物は、必要に応じてポリフ

ルオロ炭化水素基含有(メタ)アクリロイルモノマーおよび/またはポリフルオロ炭化水素基含有オリゴマー

(D)を含有することを特徴とする。該化合物(D)は、ポリフルオロ炭化水素基および光硬化性官能基を有する含フッ素共重合体(B)のハンドリングを改良する目的で添加している。含フッ素共重合体(B)がハンドリング上問題がない場合、あるいは特に該化合物(D)を添加する必要がない場合は該化合物(D)を添加しなくてもよい。含フッ素共重合体(B)は共重合体の分子量が大きくなるに伴って粘度も上昇するため、有機重合体(A)とその他の配合物を配合した配合組成物中に配合添加する場合、添加混合が困難なことがある。そのような場合は、含フッ素共重合体(B)に相溶性のある溶媒を添加して粘度を下げたり、または溶液重合で合成した重合体を脱溶媒せずにそのまま添加することは可能である。しかしながら、配合組成物から溶剤が揮発するため、溶媒臭が周辺に飛散したり、硬化反応後の硬化体から溶媒が揮発して硬化体の体積が減少したり、さらには溶剤の含有量や沸点によっては配合製造設備を防爆型対応にするなどの設備投資が必要になり好ましくない。

〔0055〕また、ジオクチルフタレート等の沸点の高い溶媒や、炭化水素系溶媒を使用すると上記の問題は多少解決されるが含フッ素共重合体(B)との相溶性がよいので好ましくない。ポリフルオロ炭化水素基含有(メタ)アクリロイルモノマーおよび/またはポリフルオロ炭化水素基含有オリゴマー(D)は、含フッ素共重合体(B)との相溶性が良好で、しかもモノマーにしるオリゴマーにしる、分子量は含フッ素共重合体(B)よりも小さいので含フッ素共重合体(B)と化合物(D)との混合物は、含フッ素共重合体(B)よりも低粘度となり、ハンドリングが改良されるので好ましい。化合物(D)と含フッ素共重合体(B)の混合物を有機重合体(A)やその他の配合物に添加混合すると、実質的に配合物全体の粘度が下がり、結果として配合時の作業性が改善される。

〔0056〕本発明におけるポリフルオロ炭化水素基含有オリゴマーは、ポリフルオロ炭化水素基含有(メタ)アクリロイルモノマーの反応により得られたオリゴマーであり、モノマー単位2~6程度のものをいい、そのうち2~4が好ましく、2~3が最も好ましい。化合物(D)の添加方法は、あらゆる方法が取ることができるが、例えば前もって含フッ素共重合体(B)に添加混合しておいてから、この混合物を有機重合体(A)やその他の配合物と混合する方法や、有機重合体(A)に含フッ素共重合体(B)やその他の配合物を添加する時と同様に順次添加していてもよい。前者の場合、含フッ素共重合体(B)の製造途中で添加してもよく、また製造が完了した製品に添加混合してもよい。また、含フッ素共重合体(B)を重合反応より製造する際に、重合反応を途中で終了させると含フッ素共重合体(B)と未反応

モノマーとの混合物が生成する。この未反応モノマーの中に化合物(D)が含まれている場合は、新たに化合物(D)を添加してもしなくてもよい。

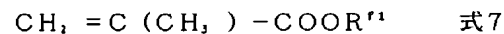
【0057】また、化合物(D)は、シーリング材などの硬化体に配合された場合、シーリング材と空気との界面に移行し、シーリング材の表面特性を改質する効果がある。表面特性改質の効果としては、化合物(D)の表面張力が小さいことから撥水・撥油性を発現しシーリング材の表面粘着性を改良し、粘着によるほりの付着を防止するものである。また、同じく表面移行性の性質から、相溶している含フッ素共重合体(B)を効率よく表面に同伴移行させ含フッ素共重合体(B)の光硬化反応を促進させると考えられ、その結果、優れた防汚性が発現されると考えられる。

【0058】本発明のポリフルオロ炭化水素基含有(メタ)アクリロイルモノマーとは、前記含フッ素共重合体(B)の説明記述部分のポリフルオロ炭化水素基を有する重合性モノマー(a)の重合性不飽和部分が(メタ)アクリロイル基である化合物に同一である。本発明のポリフルオロ炭化水素基含有(メタ)アクリロイルモノマーのポリフルオロ炭化水素基としては前記含フッ素共重合体(B)のポリフルオロ炭化水素基を有する重合単位(p)の説明記述部分で、ポリフルオロ炭化水素基の説明部分で記載した内容と同一の説明ができる。

【0059】本発明のポリフルオロ炭化水素基含有(メタ)アクリロイルモノマーは、(メタ)アクリロイル基を有している。(メタ)アクリロイル基は光硬化性官能基であるが、ポリフルオロ炭化水素基含有(メタ)アクリロイルモノマーが重合するときに関与して、ポリフルオロ炭化水素基含有オリゴマー中には存在しないので、該オリゴマーは光硬化性官能基を有する重合体単位

(q)を有する含フッ素共重合体(B)とは異なる。またそのモノマーは光硬化性官能基を有するものではあるが、モノマーである点で、前記含フッ素共重合体とは異なる。ポリフルオロ炭化水素基含有(メタ)アクリロイルモノマーとは、前記含フッ素共重合体(B)の説明で記載した式6、7で表される。

【0060】



(R^{f1}はポリフルオロ炭化水素基。)

ポリフルオロ炭化水素基含有(メタ)アクリロイルモノマーおよび/またはポリフルオロ炭化水素基含有オリゴマー(D)は、ポリフルオロ炭化水素基含有(メタ)アクリロイルモノマー単独、ポリフルオロ炭化水素基含有オリゴマー単独、またはポリフルオロ炭化水素基含有(メタ)アクリロイルモノマーの一部がオリゴマー化してなるモノマーとオリゴマーの混合物であってもよい。オリゴマーの分子量は、特に限定されるものではなくあらゆる分子量範囲可能であるが、含フッ素共重合体

(B)よりも低い分子量範囲がであるか、または含フッ素共重合体(B)よりも低い粘度の化合物を得られるような分子量範囲であることが好ましい。含フッ素共重合体(B)の粘度よりオリゴマーの粘度が高粘度な場合は、含フッ素共重合体(B)のハンドリング改良効果が得られないので好ましくない。

【0061】また使用するポリフルオロ炭化水素基含有(メタ)アクリロイルモノマーまたはポリフルオロ炭化水素基含有オリゴマー(D)は、単独でも、2種類以上併用してもよい。ポリフルオロ炭化水素基含有(メタ)アクリロイルモノマーまたはポリフルオロ炭化水素基含有オリゴマー(D)の添加量は、あらゆる範囲が可能であるが、含フッ素共重合体(B)と混合して作業性が確保できる粘度範囲になるように調整するのが好ましい。含フッ素共重合体(B)と化合物(D)との混合物の好ましい粘度範囲は10cP~10000cP(40℃)であり、より好ましくは、10cP~5000cP(40℃)、さらに好ましくは10cP~1000cP(40℃)である。

【0062】また、有機重合体(A)に対する化合物(D)の添加量は、有機重合体(A)100重量部に対して0.01~20重量部である。20重量部より多いと、硬化物の引っ張り物性などに悪影響をおよぼす可能性があり、0.01重量部より少ないと実質的なハンドリング改良効果が期待できないので好ましくない。より好ましい範囲は0.05~10重量部、さらに好ましくは0.1~5重量部である。

【0063】本発明の組成物には、必要により光硬化性化合物、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、加水分解してモノシラノールを発生する化合物、硬化触媒、接着性付与剤、可塑剤、充填剤、ガラスバルーン、中空体、本発明の有機重合体以外の樹脂、脱水剤、チキソ性付与剤、溶剤、顔料、光重合開始剤、滑剤、その他の添加剤が添加できる。

【0064】本発明は、有機重合体(A)、含フッ素共重合体、および空気硬化性化合物(C)の他に、その他の、フッ素原子を含有しない光硬化性化合物を使用することもできる。この光硬化性化合物の使用は耐汚染性のより向上に効果がある。空気硬化性化合物および光硬化性化合物は併用することが好ましい。この種の化合物としてはモノマー、オリゴマー樹脂またはそれらを含む組成物等多くのものが知られており、市販されている任意のものを使用する。フッ素原子を有しない不飽和アクリル系化合物、またはポリケイ皮酸ビニル類若しくはアジド化合物が特に好ましい。

【0065】フッ素原子を有しない不飽和アクリル系化合物としては、フッ素原子を有しないアクリロイル基またはメタアクリロイル基を1~数個有するモノマー、オリゴマー、あるいはそれらの混合物が好ましく、特にアクリロイル基を有する化合物が好ましい。より具体的には

10

20

30

40

50

プロピレン（またはブチレン、エチレン）グリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）ジメタクリレート、トリメチロールプロパントリスアクリレート等のモノマーや該モノマーを重合して得られる分子量10000以下のオリゴエステルが好ましい。

【0066】光硬化性化合物を使用する場合の使用量は有機重合体（A）100重量部に対して0.01～20重量部である。使用量が0.01重量部に満たないと光硬化性化合物の使用目的である耐汚染性のより向上が不十分であり、20重量部を越えると硬化物の伸びなどが損なわれる。好ましい使用量は1～10重量部である。

【0067】本発明の組成物は、必要に応じて酸化防止剤、および／または耐光安定剤を配合してもよい。酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系化合物が好ましい。ヒンダードフェノール系化合物としては具体的には以下のものが例示できる。ノクラック200、ノクラックM-17、ノクラックSP、ノクラックSP-N、ノックラックNS-5、ノックラックNS-6、ノックラックNS-30、ノックラック300、ノックラックNS-7、ノックラックDAH（以上いずれも大内新興化学工業製）、アデカスタブ AO-30、アデカスタブ AO-40、アデカスタブ AO-50、アデカスタブ AO-60、アデカスタブ AO-616、アデカスタブ AO-15、アデカスタブ AO-18、アデカスタブ 328、アデカスタブ AO-37（以上いずれも旭電化工業株式会社製）、IRGANOX-245、IRGANOX-259、IRGANOX-565、IRGANOX-1010、IRGANOX-1035、IRGANOX-1076、IRGANOX-1081、IRGANOX-1098、IRGANOX-1222、IRGANOX-1330、IRGANOX-1425WL（以上いずれもチバ・スペシャリティケミカルズ製）。

【0068】本発明で利用できる光安定剤としてはヒンダードアミン系化合物が好ましい。具体的には、チヌビン522LD、チヌビン144、CHIMASSORB 944LD、CHIMASSORB 119FL（以上いずれもチバ・スペシャリティケミカルズ製）、アデカスタブ LA-57、アデカスタブ LA-62、アデカスタブ LA-67、アデカスタブ LA-63P、アデカスタブ LA-68LD（以上いずれも旭電化工業株式会社製）、サノールSL-770、サノールSL-765、サノールSL-292、サノールSL-2626、サノールSL-1114、サノールSL-744（以上いずれも三共（株）製）などが例示できる。

【0069】酸化防止剤または光安定剤の使用量は、それぞれ、有機重合体（A）100重量部に対して0.1～10重量部の範囲であるのが好ましい。0.1重量部未満では耐候性を改善する効果が少なく、5重量部を越

えると効果に大差がなく経済的に不利である。酸化防止剤と光安定剤は併用しても良く、併用することが特に好ましい。

【0070】本発明の組成物は、紫外線吸収剤を使用しても良い。紫外線吸収剤としてはベンゾトリアゾール系化合物やベンゾエート系化合物などが挙げられ、具体的にはベンゾトリアゾール系化合物としては、チヌビンP、チヌビン234、チヌビン320、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン329、チヌビン213（以上いずれもチバ・スペシャリティケミカルズ製）が例示できる。ベンゾエート系化合物としてはチヌビン120（チバ・スペシャリティケミカルズ製）が例示できる。

【0071】紫外線吸収剤の使用量は、有機重合体（A）100重量部に対して0.1～10重量部の範囲であるのが好ましい。0.1重量部未満では耐候性を改善する効果が少なく、10重量部を越えると効果に大差がなく経済的に不利である。また、酸化防止剤と耐光安定剤と紫外線吸収剤との混合物であるチヌビンB5353、チヌビンB75（以上いずれもチバ・スペシャリティケミカルズ製）や、アデカスタブ LA-601（旭電化工業株式会社製）なども使用できる。

【0072】紫外線吸収剤および酸化防止剤、耐光安定剤全てを併用することが最も好ましい結果が得られる。本発明の組成物は、必要に応じて加水分解してモノシラノールを生成する化合物を含有していても良い。この化合物を含有する組成物はジカルボン酸スズと有機アミンを硬化触媒として使用した場合に硬化速度の調節や、引っ張り物性測定時の高伸び化、低モジュラス化、表面タック改善等の改良効果が期待できるので好ましい。加水分解してモノシラノールを発生する化合物は、例えばヘキサメチルジシラザン、フェノキシトリメチルシラン、2-エチルヘキシルオキシトリメチルシランなどの化合物や、エチレングリコールやトリメチロールプロパンなどの多価アルコールのトリメチルシリルエーテル等が例示できる。表面タック改善の大きな効果が得られることから、多価アルコールの水酸基の数は3～8個が好ましく、3個であることが特に好ましい。分子内に3個以上の水酸基を有する多価アルコールとしては、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0073】水酸基に反応させるトリアルキルオキシ基含有化合物のアルキル基はメチル基が好ましく具体的には、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン、トリメチルクロルシランなどがある。加水分解してモノシラノールを発生する化合物の分子量は1000以下が好ましく、より好ましくは分子量が500以下である。

【0074】本発明における硬化性組成物を硬化させる

10

20

30

40

50

際には加水分解性ケイ素基の硬化反応を促進する硬化促進触媒を使用してもよい。具体的な例としては下記の化合物が挙げられる。それらの１種または２種以上が使用される。硬化促進触媒は有機重合体（Ａ）１００重量部に対して０．００１～１０重量部使用することが好ましい。

【0075】硬化促進触媒としては、アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩、ビスマストリスー2-エチルヘキサエートなどの金属塩、リン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸などの酸性化合物、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミンなどの脂肪族モノアミン、エチレンジアミン、ヘキサレンジアミンなどの脂肪族ジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、などの脂肪族ポリアミン類、ピペリジン、ピペラジンなどの複素環式アミン類、メタフェニレンジアミン、などの芳香族アミン類、エタノールアミン類、トリエチルアミン、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる各種変性アミンなどのアミン化合物。

【0076】2-エチルヘキサン酸スズ、ナフテン酸スズ、ステアリン酸スズなどの2価のスズ化合物およびこれら2価スズ化合物と上記アミン類の混合物。ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレートおよび下記のカルボン酸型有機スズ化合物およびこれらのカルボン酸型有機スズ化合物と上記アミン類との混合物。

【0077】 $(n-C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOCH_3)_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9-n)_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOCH_3)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9-n)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9-n)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_8H_{17}-iso)_2$ 、下記の含硫黄型有機スズ化合物。

$$\begin{aligned} & [0078] \quad (n-C_4H_9)_2Sn(SCH_2COO) \cdot (n-C_4H_9)_2Sn(SCH_2COO) \cdot \\ & (n-C_4H_9)_2Sn(SCH_2CH_2COO) \cdot \\ & (n-C_4H_9)_2Sn(SCH_2COOCH_2CH_2 \\ & OCOCH_2S) \cdot (n-C_4H_9)_2Sn(SCH_2 \\ & COOC_4H_9OCOCH_2S) \cdot (n-C_4H_9)_2 \\ & Sn(SCH_2COOC_4H_9-i\text{iso})_2 \cdot (n-C_4 \\ & H_9)_2Sn(SCH_2COOC_4H_9-i\text{iso})_2 \cdot (n-C_4H_9)_2Sn(SCH_2COOC_4H_9-n) \cdot (n-C_4H_9)_2Sn(SCH_2COOC_{12}H_{25}-n) \cdot (n-C_4H_9)_2SnS. \end{aligned}$$

【0079】 $(n-C_{17}H_{35})_2SnO$ 、 $(n-C_{17}H_{35})_2SnO$ などの有機スズオキシド、およびこれらの有機スズオキシドとエステル化合物との反応生成物。エステル化合物としてはエチルシリケート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジオクチル、

フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチルなどが挙げられる。

【0080】下記などのキレートスズ化合物およびこれらのスズ化合物とアルコキシシランとの反応生成物（ただし、acacはアセチルアセトナト配位子を表す）。

$(n-C_4H_9)_2Sn(acac)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(acac)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2(CH_3O)Sn(acac)_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2(C_2H_5O)Sn(acac)_2$ 。下記スズ化合物。

【0081】 $(n-C_4H_9)_2(CH_3COO)SnOSn(OCOCH_3)(C_4H_9-n)_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2(CH_3O)SnOSn(OCH_3)(C_4H_9-n)_2$ 。オクチル酸ビスマス（長瀬化成社製、コスキャット83）、パーサチック酸ビスマス（The Shepherd Chemical 社製、BISMUTH VERSALATE）、ネオデカン酸ビスマス（The Shepherd Chemical 社製、BISMUTH NEODECANOATE）などの3価ビスマスのカルボン酸塩化合物およびこれら3価ビスマスのカルボン酸塩化合物と上記アミン類の混合物などがある。

【0082】さらに接着性を改良する目的で接着性付与剤を使用してもよい。これらの接着性付与剤としては

(メタ) アクリロイルオキシ基含有シラン類、アミノ基含有シラン類、メルカト基含有シラン類、エポキシ基含有シラン類、カルボキシル基含有シラン類などのシランカップリング剤が挙げられる。(メタ) アクリロイルオキシ基含有シラン類としては、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

【0083】アミノ基含有シラン類としては、3-アミノプロピトリメトキシシラン、2-アミノプロピトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピトリエトキシシラン、N-(N-ビニルベンジル-2-アミノエチル)-3-アミノプロピトリメトキシシラン、3-アニリノプロピトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0084】メルカプト基含有シラン類としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルジエトキシシランなどが挙げられる。エポキシ基含有シラン類としては、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエト

キシシランなどが挙げられる。

【0085】カルボキシル基含有シラン類としては、2-カルボキシエチルトリエトキシシラン、2-カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(N-カルボキシメチル-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。また前記シランカップリング剤から選ばれる2種以上のシランカップリング剤を反応させてえられる反応物を用いても良い。反応物の例としてはアミノ基含有シラン類とエポキシ基含有シラン類との反応物、アミノ基含有シラン類と(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類との反応物、エポキシ基含有シラン類とメルカプト基含有シラン類との反応物、メルカプト基含有シラン類との反応物などが挙げられる。これらの反応物は該シランカップリング剤を混合し室温～150℃の温度範囲で1～8時間攪拌することによって容易に得られる。

【0086】上記化合物は単独で使用しても良く、2種類以上併用してもよい。シランカップリング剤の使用量は有機重合体(A)100重量部に対して0～30重量部が好ましい。接着性付与剤としてエポキシ樹脂を添加してもよい。また必要に応じてエポキシ樹脂硬化剤を併用しても良い。

【0087】本発明の組成物は必要に応じて可塑剤を添加してもしなくても良い。可塑剤を使用する場合の使用量は有機重合体(A)100重量部に対して0.001～1000重量部が好ましい。具体的には以下の公知の可塑剤が挙げられる。フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジルなどのフタル酸エステル類。アジピン酸ジオクチル、コハク酸ビス(2-メチルノニル)、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチルなどの脂肪酸カルボン酸エステル。ペンタエリスリトールエステルなどのアルコールエステル類。リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジルなどのリン酸エステル類。エポキシ化大豆油、4,5-エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシステアリン酸ベンジルなどのエポキシ可塑剤。塩素化パラフィン。2塩基酸と2価のアルコールとを反応させてなるポリエステル類などのポリエステル系可塑剤。

【0088】また、シーリング材に配合したときに表面へのブリードアウトが少ないことから好ましく使用される分子量が1000以上の高分子可塑剤も使用できる。高分子可塑剤を配合した組成物から得られる硬化体上にアルキッド塗料を塗装する際、塗膜の乾燥性(硬化性)が良好であることから好ましい。具体的にはポリオキシプロピレングリコールやそのアルキルエーテル、アルケニルエーテル等の誘導体などのポリエーテル類、ポリ- α -メチルスチレン、ポリスチレンなどのスチレン系のオリゴマー類、ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブチレン、ポリブテン、水添ポリブテン、エポキシ化ポリブ

タジエンなどのオリゴマー類などの高分子可塑剤が挙げられる。

【0089】中でも高分子可塑剤は有機重合体(A)との相溶性がよいものが好ましい。特に、高分子可塑剤がアルキレンオキシドを重合させて得られる分子量1000～30000のポリエーテル、より好ましくは分子量4000～30000のポリエーテルであってかつ加水分解性ケイ素基を有しない有機重合体が好ましい。このようなポリエーテルは、有機重合体(A)と同様な方法で製造されることが好ましい。特に好ましくは、水酸基含有ポリエーテルまたはその重合体から誘導される重合体である。末端水酸基の80%以上を他の有機基に変換してなる重合体が特に好ましい。具体的には末端水酸基をエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合などの結合を介して、アルキル基、アルケニル基などの炭化水素基で封止した重合体が特に好ましい。もっとも好ましくはエーテル結合を介してアリル基で封止した重合体である。

【0090】充填剤としては公知の充填剤が使用できる。充填剤の使用量は有機重合体(A)の100重量部に対して0～1000重量部、特に50～250重量部が好ましい。充填剤の具体例としては以下のものが挙げられる。これらの充填剤は単独で用いても良く、2種類以上併用しても良い。充填剤の具体例としては、平均粒径1～20ミクロンの重質炭酸カルシウム、沈降法により製造した平均粒径1～3ミクロンの軽質炭酸カルシウム、表面を脂肪酸または樹脂酸系有機物で表面処理した炭酸カルシウム、該炭酸カルシウムをさらに微粉化した平均粒径1ミクロン以下の膠質炭酸カルシウムなどの炭酸カルシウム類、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、煅生クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、ガラスバルーンやシラスバルーンなどの微小中空体、木粉、バルブ、木綿チップ、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末などの粉体状充填剤。石綿、ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバーなどの繊維状充填剤などが挙げられる。本発明の組成物に、無機微小中空体や有機微小中空体等を添加すると、硬化物を軽量化することができる。

【0091】無機微小中空体として、珪酸系バルーンにはシラスバルーン、バーライト、ガラスバルーン、シリカバルーン、フライアッシュバルーンが、非珪酸系バルーンにはアルミナバルーン、ジルコニアバルーン、カーボンバルーンが例示でき、ガラスバルーンが一般的である。有機樹脂中空体としては、熱硬化性樹脂バルーンや熱可塑性樹脂バルーンがあり、熱硬化性樹脂のバルーンにはフェノールバルーン、エポキシバルーン、尿素バ

ルーンが、熱可塑性樹脂バルーンにはサランバルーン、ポリスチレンバルーン、ポリメタクリレートバルーン、ポリビニルアルコールバルーン、スチレン-アクリル系バルーンが例示できる。有機質バルーンの表面を炭酸カルシウム、シリカ、酸化チタン等の無機化合物でコーティングしてあるものも知られており、好ましく使用できる。

【0092】有機質バルーンを用いると無機質バルーンを用いる場合に比較して、硬化物の引っ張り特性のうちモジュラス伸びが優れたものになる。すなわち、低いモジュラスで高い伸びになる。従って、有機質バルーンを用いるのが好ましい。バルーンの使用量は、有機重合体(A)100重量部に対し、0.01~100重量部、好ましくは0.1~50重量部さらに好ましくは0.3~40重量部の範囲で使用できる。

【0093】本発明の有機重合体(A)への添加可能な有機重合体(A)以外の樹脂を併用することができる。有機重合体(A)以外の併用できる樹脂としては、例えばエポキシ樹脂が挙げられる。エポキシ樹脂に加えてエポキシ樹脂硬化剤や硬化促進剤などを併用添加してもよい。本発明の有機重合体(A)の貯蔵安定性をさらに改良するために、硬化性や柔軟性に悪影響をおよぼさない範囲で少量の脱水剤を添加できる。脱水剤の使用量は有機重合体(A)100重量部に対して0.001~30重量部が好ましい。

【0094】具体的には、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチルなどのオルトギ酸アルキル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチルなどのオルト酢酸アルキル、メチルトリメチキシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどの加水分解性有機シリコン化合物、加水分解性有機チタン化合物などを使用しうる。ビニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシランがコスト、効果の点から好ましい。

【0095】また垂れ性の改善のためチキソ性付与剤を使用しても良い。このようなチキソ性付与剤としては水添ひまし油、脂肪酸アミドなどが用いられる。また本発明の組成物を硬化性組成物として用いる場合、粘度の調整、有機重合体(A)の保存安定性向上を目的として、溶剤を添加することもできる。溶剤の使用量は有機重合体(A)100重量部に対して0.001~500重量部が好ましい。

【0096】溶剤としては脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、エステルアルコール類、ケトンアルコール類、エーテルアルコール類、ケトンエーテル類、ケトンエステル類、エステルエーテル類を使用できる。アルコール類は、本発明の組成物を長期に保存する場合、保存安定性が向上するので好ましい。アルコール類としては、炭素数1~10のアルキルアルコールが好ましく、メタノール、エタノール、イソプロ

パノール、イソペンチルアルコール、ヘキシルアルコールなどが特に好ましい。

【0097】また本発明の組成物には顔料を使用してもよい。顔料としては酸化鉄、酸化クロム、酸化チタン等の無機顔料およびフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の有機顔料が挙げられる。

【0098】

【実施例】以下に本発明の実施例をあげるが、これらに限定されるものではない。なお、実施例中の分子量の測定は、ゲルパーミネーションクロマトグラフにより溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定した。検量線はポリスチレン標準サンプルを用いて作成した。また、粘度測定は、B型粘度計を用いて測定した。

【0099】有機重合体P1~P4は、本発明の重合体(A)に相当し、含フッ素重合体1~3、7、8は、(p)+(q)タイプの含フッ素共重合体(B)に相当し、また、混合物4~6、9~10は含フッ素共重合体(B)と化合物(D)との混合物に相当する。

(有機重合体P1の製造例)分子量1000のグリセリン-プロピレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体を触媒としてプロピレンオキシドの重合をおこない、数平均分子量17000、 $M_w/M_n=1.4$ のポリオキシアルキレントリオールを得た。このものをアルカリ存在下にて塩化アリルと反応させ末端水酸基をアリルオキシ基に変換した後、精製した。得られた精製ポリマーに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応させ、1分子当たり平均2.1個の加水分解性ケイ素基末端を有する有機重合体P1を得た。

【0100】(有機重合体P2の合成例)有機重合体P1と同様の方法で、分子量1000のジエチレングリコール-プロピレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体にてプロピレンオキシドの重合をおこない、数平均分子量17000、 $M_w/M_n=1.4$ のポリオキシアルキレンジオールを得、末端水酸基をアリルオキシ基に変換し、さらに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応させ、1分子当たり平均1.6個の加水分解性ケイ素基を有する有機重合体P2を得た。

【0101】(有機重合体P3の合成例)有機重合体P1と同様の方法により、分子量1000のグリセリン-プロピレンオキシド付加物を開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体にてプロピレンオキシドの重合をおこない、数平均分子量20000、 $M_w/M_n=1.4$ のポリオキシアルキレントリオールを得、末端水酸基をアリルオキシ基に変換し、さらに塩化白金酸を触媒としてメチルジメトキシシランを付加反応させ、1分子当たり平均1.7個の加水分解性ケイ素基を有する有機重合体P3を得た。

【0102】(有機重合体P4の合成例)有機重合体P

2を300g耐圧容器に仕込み、100℃に加熱攪拌した中に、メタクリル酸メチル80g、スチレン30g、アクリル酸ノルマルブチル15g、メタクリル酸ステア
 リル30g、メタクリル酸トリメトキシシリルプロピル
 3g、メルカプトプロピルトリメトキシシラン0.5g
 およびアゾビスイソブチロニトリル3gの混合溶液を3
 時間かけて滴下攪拌し、さらにアゾビスイソブチロニ
 トリル1gをメタノール10gに溶かした溶液を30分か
 けて滴下してから、さらに1時間加熱攪拌した。減圧下
 で、未反応モノマーおよび溶媒を留去して、有機重合体
 P4を得た。

【0103】(高分子可塑剤PL1の合成例)分子量1
 000のグリセリン-プロピレンオキシド付加物を開始
 剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体を
 触媒として水酸基価17.0mg KOH/gの末端に水
 酸基含有のポリオキシプロピレントリオールを得た。精
 製したものを高分子可塑剤PL1とた。

(高分子可塑剤PL2の合成例) KOH触媒を用いて合
 成した分子量5000のグリセリン開始ポリオキシプロ
 ピレントリオールをアルカリ存在下に塩化アリルと反
 応させ末端水酸基をアリルオキシ基に変換し、精製後、
 末端の96%がアリル基にて封止されたポリオキシアル
 キレンを得た。このものを高分子可塑剤PL2とした。

【0104】(高分子可塑剤PL3の合成例)分子量1
 000のペンタエリスリトール-プロピレンオキシド付
 加物を開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグラ
 イム錯体を触媒として水酸基37.1mg KOH/gの
 ポリオキシプロピレンヘキサオールを得た。このものを
 アルカリ存在下に塩化アリルと反応させ末端水酸基を
 アリルオキシ基に変換し、精製後、末端の93%がアリ
 ル基にて封止されたポリオキシアルキレンを得た。この
 ものを高分子可塑剤PL3として使用した。

【0105】(含フッ素共重合体1, 2, 3, 7, 8の

合成例) 3Lの圧力容器にアクリル酸ノルマルブチル、
 アクリル酸エチル、アクリル酸(2-エチルヘキシル)
 または、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-ヒ
 ドロキシエチル(以下略称HEA)および、 C_6F_{11}
 $CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ (tの平均値9)(以
 下FA)を仕込み、さらに溶媒としての4-メチル-2
 -ペンタノン(以下MIBK)、開始剤としてのV-6
 5(2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニト
 リル)、和光純薬(株)製)、ノフマーMSD(2, 4
 -ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、日本油脂
 (株)製)またはノルマルドデシルメルカプタンを仕込
 み、攪拌下で窒素置換を3回行い、圧力容器内を徐々に
 昇温し、圧力容器内温度を60℃に保持し20時間反応
 させた。含フッ素重合体1に関してはV-65を60℃
 での反応開始10時間後に同量再添加を行った。

【0106】つづいて、圧力容器内を30℃に降温し、
 2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール(以下BHT)、
 2-エチルヘキサノ酸スズ(商品名 ニッカオク
 チックス、日本化学産業製)を添加し、さらに2-イソ
 シアネートエチルメタクリレート(以下MOI)、イソ
 ホロンジイソシアネート(以下IPDI)とアクリル酸
 (2-ヒドロキシエチル)を1:1のモル比で付加させ
 た化合物(以下VI-1)またはIPDIとメタクリル
 酸(2-ヒドロキシエチル)を1:1のモル比で付加さ
 せた化合物(以下VI-2)を添加し、圧力容器内を徐
 々に昇温し、40℃に維持し攪拌下で24時間反応させ
 た。次いで、溶媒であるMIBKを除去し、光硬化性部
 位であるメタクリロイル基を有する含フッ素共重合体
 1, 2, 3, 7, 8を得た。

【0107】表1に添加量、得られた含フッ素共重合体
 の分子量Mn及び粘度を示す。

【0108】

【表1】

(表1)

投入量 (g)

	含フッ素 共重合体 1	含フッ素 共重合体 2	含フッ素 共重合体 3	含フッ素 共重合体 7	含フッ素 共重合体 8
アクリル酸ノルマルブチル	32.80	29.7			
アクリル酸エチル			32.0		
アクリル酸2エチルヘキシル				106.8	
アクリル酸シクロヘキシル					176.5
HEA	148.64	134.9	144.6	168.5	203.3
FA	589.84	535.5	576.6	343.3	201.8
MIBK	771.28	700.23	753.2	914.3	872.5
V-65	15.44	14	15.06	12.19	11.6
ノフマーMSD	15.44	6.9	0.754		
ノルマルドデシルメルカプタン				24.38	23.27
BHT	28.27	8.55	9.17	5.6	5.5
2-エチルヘキサン酸スズ	0.9425	0.858	0.918	0.56	0.68
MOI	188.48	171.1	183.4		
VI-1				254.0	
VI-2					315.2
分子量Mn	3500	8000	12000	6000	4000
40℃における粘度 (cP)	半固体状態 のため測定 不可能	半固体状態 のため測定 不可能	半固体状態 のため測定 不可能	75000	70000

(混合物4, 5, 6, 9, 10) 表2に示すように含フ *【0109】

ッ素重合体1, 2, 3, 7, 8に対してFAを加えるこ 【表2】

とにより表2に示す粘度を有する混合物を得た。

*
(表2)

	混合物4	混合物5	混合物6	混合物9	混合物10
使用含フッ素共重合体	1	2	3	7	8
含フッ素共重合体(g):FA(g)	5:2	1:1	3:7	1:1	1:1
40℃における粘度(cP)	300	400	500	400	400

(実施例1~19、比較例1~20) 表5~12に示すシラン化合物を除く化合物を表5~12に示す重量部添加し、ブラネタリーミキサーを用いて混練し、100℃にて脱水した後、40℃に冷却し、表5~12に示すシラン化合物およびスズ化合物を表5~12に示す重量部

添加し組成物を得た。各化合物については表3, 4に詳細を示す。

【0110】

【表3】

(表3)

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤	
チヌビン327	チバ・スペシャリティケミカルズ社製
チヌビン213	チバ・スペシャリティケミカルズ社製
フェノール系酸化防止剤	
IRGANOX1010	チバ・スペシャリティケミカルズ社製
IRGANOX245	チバ・スペシャリティケミカルズ社製
ノクラックNS-6	三共(株)製
老化防止剤	
チヌビンB5353	紫外線吸収剤・耐光安定剤・酸化防止剤の混合物 チバ・スペシャリティケミカルズ社製
アデカスタブ601	耐光安定剤・酸化防止剤の混合物 旭電化工業(株)製
チヌビンB75	紫外線吸収剤・耐光安定剤・酸化防止剤の混合物 チバ・スペシャリティケミカルズ社製
3級ヒンダードアミン系耐光安定剤	
LA-63P	旭電化工業(株)製
ヒンダードアミン系光安定剤	
チヌビン144	チバ・スペシャリティケミカルズ社製
サノールSL292	三共(株)製
アデカスタブLA-62	旭電化工業(株)製
アデカスタブLA68LD	旭電化工業(株)製
CHINASSORB944	チバ・スペシャリティケミカルズ社製
シラン化合物	
KBM1003	ビニルトリメチルシラン
KBM 603	N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメチルシラン
KBM 602	N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメチルシラン
KBM 903	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン
KBM 403	γ-グリシドキシプロピルトリメチルシラン
KBM 503	γ-メタクリルオキシプロピルトリメチルシラン

【0111】

* * 【表4】

(表4)

空気硬化性化合物	
桐油	
アマニ油	
R-15HT	数平均分子量1000の液状1, 4-ポリブタジエンおよび 液状1, 2-ポリブタジエンの混合物 出光石油化学社製
スズ化合物	
U-220	ジブチル錫ビスアセチルアセトナート
#918	ジブチル錫オキシドとフタル酸2-エチルヘキシルの反応物
DBTMA	ジブチルスズ-モノ-2-エチルヘキシルオキシ-モノ-アセチルアセトナート
バルーン	
Q-SELL#300	旭硝子(株)製 シリカバルーン
BJO-0930	ユニカーフェノリックマイクロバルーンズBJO-0930
	ユニオンカーバイド(UCC)社製 フェノールバルーン
F80ED	マツモトマイクロスフェアF80ED マツモト油脂製薬製 サランバルーン
モノシランノール発生物	
PheOTMS	フェノキシトリメチルシラン
HXDS	ヘキサメチルジシラザン
MSL1	トリメチロールプロパントリス(トリメチルシリルエーテル)
2EtHeOTMS	2-エチルヘキシオキシトリメチルシラン
MSL2	分子量8000のポリプロピレンジオールの水酸基の95%がト リメチルシリルオキシ化された化合物

【0112】

【表5】

(表5)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
有機重合体P1	100	100	100	100	100	
有機重合体P4						100
含フッ素重合体1	5					
混合物 4		5	1			5
混合物 5				5		
混合物 6					5	
桐油	3	3	3	3		
アマニ油					3	
R-15HT						3
チヌビン327	0.5	0.5	0.5			
チヌビン213				0.5	0.5	0.5
IRGANOX 1010	1	1	1			
IRGANOX 245				1	1	1
KBM1003	3	3	3	3	3	3
KBM602	4	4	3			
KBM603				3		3
KBM903					3	
KBM403					1	
KBM503				1		1
U-220	1.5	1.5	1.5			
#918				1.5	1.5	1.5
屋外暴露9ヶ月後の表面汚染性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
WQM250時間暴露後の表面耐候性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
WQM500時間暴露後の表面耐候性	○	○	○	○	○	○
WQM750時間暴露後の表面耐候性	○	○	○	○	○	○

(表6)

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
有機重合体P1	100	100	100	100	100	
有機重合体P4						100
混合物 4			5			
合フッ素共重合体3				5		
フルオロアクリレート					5	
桐油		5				
チヌビン327	0.5	0.5				
チヌビン213			0.5	0.5	0.5	0.5
IRGANOX 1010	1	1				
IRGANOX 245			1	1	1	1
KBM1003	3	3	3	3	3	3
KBM602	4	4				
KBM603			3			3
KBM903				3	3	
KBM403				1	1	
KBM503			1			1
U-220	1.5	1.5				
#918			1.5	1.5	1.5	1.5
屋外暴露 9 ヶ月後の表面汚染性	×	×	◎	◎	△～×	×
WDM250時間暴露後の表面耐候性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
WDM500時間暴露後の表面耐候性	△	○	○～△	○～△	△	○
WDM750時間暴露後の表面耐候性	△～×	○～△	△	△	△～×	△

(表7)

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例10	実施例11
有機重合体P1	100	100	100	100	
有機重合体P4					100
高分子可塑剤PL1	40	40			40
高分子可塑剤PL2			40		
高分子可塑剤PL3				40	
含フッ素共重合体1	5				
混合物 4		5			5
混合物 9			5		
混合物10				5	
桐油	3	3	3		
アマニ油				3	
R-15HT					3
チヌビン327	0.5	0.5	0.5		0.5
チヌビン213				0.5	
ノクラックSP	1	1	1		1
IRGANOX245				1	
KBM1003				1	
KBM603	2	2	2	2	2
KBM403			1		
KBM503				1	
U-220				1.5	
#918	1.5	1.5	1.5		1.5
屋外暴露9ヶ月後の表面汚染性	◎	◎	◎	◎	◎
WOM250時間暴露後の表面耐候性	◎	◎	◎	◎	◎
WOM500時間暴露後の表面耐候性	○	○	○	○	○
WOM750時間暴露後の表面耐候性	○	○	○	○	○

(表8)

	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例10	比較例11
有機重合体P1	100	100	100	100	
有機重合体P4					100
高分子可塑剤PL1	40	40			40
高分子可塑剤PL2			40		
高分子可塑剤PL3				40	
混合物 4					5
含フッ素共重合体7			5		
フルオロアクリレート				5	
桐油		5			
チヌビン327	0.5	0.5	0.5		0.5
チヌビン213				0.5	
ノクラックSP	1	1	1		1
IRGANOX245				1	
KBM1003				1	
KBM603	2	2	2	2	2
KBM403			1		
KBM503				1	
U-220				1.5	
#918	1.5	1.5	1.5		1.5
屋外暴露9ヶ月後の表面汚染性	×	×	◎	◎	◎
WOM250時間暴露後の表面耐候性	◎	◎	◎	◎	◎
WOM500時間暴露後の表面耐候性	△	○	○～△	○～△	△
WOM750時間暴露後の表面耐候性	△～×	○～△	△	△～×	△

(表9)

	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
有機重合体P2	70	70	70	70	70	70
有機重合体P3	30	30	30	30	30	30
高分子可塑剤PL1			60			
DOP	60	60		60		60
含フッ素共重合体1	5					
混合物 4		5	1			
混合物 5				5	1	
混合物 6						5
桐油	3	3	3	3		
アマニ油					3	
R-15HT						3
PheOTMS	1.5	1.5				
HMD5			1.5			
MSL1				1.5		
MSL2					60	
2EtHeOTMS						1.5
チヌビンB5353	1	1				
アデカスタブLA-601			1			
チヌビンB75				1	1	1
チヌビン144	1	1				
サノールSL292			1			
アデカスタブLA-82				1		
アデカスタブLA68LD					1	
CHIMASSORB944						1
水添ひまし油	4	4	4	4	4	4
2-エチルヘキサン酸スズ/ ラウリルアミン=3/1	3	3	3	3	3	3
屋外暴露9ヶ月後の表面汚染性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
WDM250時間暴露後の表面耐候性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
WDM500時間暴露後の表面耐候性	○	○	○	○	○	○
WDM750時間暴露後の表面耐候性	○	○	○	○	○	○

(表10)

	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17
有機重合体P2	70	70	70	70	70	70
有機重合体P3	30	30	30	30	30	30
高分子可塑剤PL1		60				
DOP	60		60		60	60
混合物 5			5			
含フッ素共重合体1	5					
フルオロアクリレート						5
桐油		5				
PheOTMS	1.5					
HMD5		1.5				
MSL1			1.5			
MSL2				60		
2EtHeOTMS					1.5	1.5
チヌビンB5353	1					
アデカスタブLA-601		1				
チヌビンB75			1	1	1	1
チヌビン144	1					
サノールSL292		1				
アデカスタブLA-62			1			
アデカスタブLA68LD				1		
CHIMASSORB944					1	1
水添ひまし油	4	3	4	4	4	4
2-エチルヘキサン酸スズ/ ラウリルアミン=3/1	3	3	3	3	3	3
屋外暴露9ヶ月後の表面汚染性	◎	×	◎	×	×	×
WOM250時間暴露後の表面耐候性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
WOM500時間暴露後の表面耐候性	○～△	○	○～△	△	△	△
WOM750時間暴露後の表面耐候性	△	○～△	△	△～×	△～×	△～×

(表11)

	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
有機重合体P1	100	100	100	100	100	100
含フッ素共重合体1	5					
混合物 4		5	1			
混合物 9				5	5	5
桐油	3	3	3	3		
アマン油					3	
R-15HT						3
MFL80GCA	5	5	5			
BJO-0930				5		5
MFL100SCA					0.6	
DBTMA	1.5	1.5	1.5		1.5	1.5
U-220				1.5		
屋外暴露9ヶ月後の表面汚染性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
WOM250時間暴露後の表面耐候性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
WOM500時間暴露後の表面耐候性	○	○	○	○	○	○
WOM750時間暴露後の表面耐候性	○	○	○	○	○	○

(表12)

	比較例18	比較例19	比較例20	比較例21	比較例22
有機重合体P1	100	100	100	100	100
混合物 9				5	
含フッ素共重合体1	5				
フルオロアクリレート					
桐油			5		
MFL80GCA	5	5	5		
BJO-0930				5	
MFL100SCA					0.6
DBTMA	1.5	1.5	1.5		1.5
U-220				1.5	
屋外暴露9ヶ月後の表面汚染性	◎	×	×	◎	×
WOM250時間暴露後の表面耐候性	◎	◎	◎	◎	◎
WOM500時間暴露後の表面耐候性	○	△	○	○	△
WOM750時間暴露後の表面耐候性	△	△～×	○～△	△	△～×

この組成物を縦75mm、横140mm、厚さ5mmのシート状に成形し、20℃、65%湿度下にて2週間養生し、硬化体シートを得た。この硬化体シートを屋外に

45度の傾斜をつけて暴露し、6ヶ月後の汚染性を評価した。

【0120】
 評価は、◎：ほこりの付着がほとんど認められない。
 ○：ほこりの付着が少しある。
 △：ほこりの付着がある。
 ×：ほこりがひどく付着している。

とした。

【0121】さらに、同硬化体をサンシャインカーボンアークウェザーメーターに250時間、500時間、750時間暴露した後の、表面耐候性を評価した。

評価は、◎：表面ひび割れがない。
 ○：表面に微小のひび割れがある。
 △：表面にひび割れがある。

【0122】×：表面に多数のひび割れがある。

【0123】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物、すなわち有機重合体(A)、含フッ素共重合体(B)、および空気硬化性化合物(C)を配合した組成物、または有機重合体(A)、含フッ素共重合体(B)、空気硬化性化合物(C)、およびポリフルオロ炭化水素基含有(メタ)アクリロイルモノマーおよびまたはポリフルオロ炭化水素基含有(メタ)アクリロイルモノマーのオリゴマー(D)を配合した組成物から得られる硬化体は、屋外に暴露した後の表面の耐汚染性が良好であるとともに、耐候性が良好である。

フロントページの続き

(72)発明者	近藤 聡	F ターム(参考)	4J002	AC023	AC031	AC033	AC063
	神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地			AC091	AC093	AE053	BB101
	旭硝子株式会社内			BB141	BB181	BC041	BC091
(72)発明者	林 朋美			BD121	BD151	BE011	BE042
	神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地			BE051	BF012	BF021	BF042
	旭硝子株式会社内			BG011	BG041	BG051	BG071
(72)発明者	尾川 元			BG072	BG074	BG082	BG101
	千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式			BG103	BG132	BL011	BL021
	会社内			CD192	CD203	CF111	CF283
(72)発明者	舟木 宙			CG021	CK053	CP173	EH076
	千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式			GH01	GJ01	GJ02	
	会社内						